感光性樹脂印刷版の開発

伊 藤 昌 寿*

Development of New Photopolymer Printing Plates.

Yoshikazu ITO*

Photopolymer is an attractive functional material and is used as printing plates, photoresists, paints, inks and so on.

In this paper, two photopolymer printing plates developed by Toray Industries, Inc. are described. "TORELIEF" is a polyamide-based photopolymer plate for letterpress printing. Four types of the plate with relief hardness ranging from Shore D 40 to D 80 are introduced.

"TORAY WATERLESS PLATE" is a new positive-working presensitized planographic printing plate which enables offset printing without dampening water.

Toray developed a new principle for planographic imaging based on photo-induced adhesion between a specific silicone rubber layer and a specific photosensitive layer.

1. はじめに

光照射による物性変化の特性を利用した機能性高分子材料として感光性樹脂が注目されている。物性変化としては、光不溶化あるいは可溶化、光による粘着性あるいは接着性の変化、光電導、光発色あるいは光変色などがあり、印刷版材、プリント回路・マイクロエレクトロニクスあるいはフォトファブ리케이션用レジスト類、複写材料、UV硬化インキ・塗料、さらに光成形ディスプレイやデコレーションなどで実用化または研究開発中である。感光性樹脂の需要の約60%が印刷版材用である。原稿から印刷物までの各段階での合理化、省力化、環境改善などの技術革新にともなって、印刷分野での感光性樹脂への期待は大きい。

東レ社は、ナイロン系感光性樹脂凸版材を製造（販売は富士写真フイルム社、商品名は、富士「トレリーフ」）して実績をつむ一方、平版印刷の新しいシステム化を目指す「東レ水なし平版」の開発に注力し企業化した。本稿では、これら2種の感光性樹脂印刷版材について概観する。

* 東レ（株）代表取締役副社長（XXXXXXXXXX）

* Executive Vice President, Toray Industries, Inc. (XXXXXXXXXX)

表1に、印刷方式別の国内市場の概要を示す。

表 1 印刷方式別の出荷額および版材量

版の形態からの 方式分類	印刷物 出荷額比率	推 版 材 定 量
平 版	60%	3,000 万 m ² /年
凸 版*	30%	350 万 m ² /年
凹版・その他	10%	—

* 新聞印刷関係は除く

平版と凸版が主流である。平版は、画線部（親油性）と非画線部（親水性）との表面物性の差を利用している。凸版は、いわゆる「ハンコ」状のものである。出荷額比率は、平版の比率が大で、この傾向はここ数年顕著である。版材での明らかな特徴として、平版では感光層が塗布されたPS (presensitized) 版化が進んでいる（60%以上と推定）。凸版での感光性樹脂版化率は10%程度と推定される。

2. 感光性樹脂凸版材：「トレリーフ」

2.1. 感光性樹脂凸版材の概観 最初の感光性樹脂凸版材は、Du Pont社の「Dycril」で1959年に発表されている。これは、セルロース系のバインダー樹脂、ラジカル重合性不飽和モノマおよび光反応開始剤を必須成分とする組成物をスチール基板上に貼り合せたもので、今日、企業化されている多種の樹脂凸版材組成物の構成も、こ

れと同様である。

現在生産され新聞および一般凸版印刷に用いられている感光性樹脂凸版材には液状タイプ(旭化成社“APR”, 帝人社“テビスタ”, W.R.Grace社“Letterflex”)と固形版タイプがある。固形版タイプは前述“Dycril”のほかバインダー樹脂がPVA系(日ペ社“NAPP”, 東京応化社“リジロン”, “ミラクロン”)のものとナイロン樹脂を用いたものがある。1957年Time社出願のナイロン系感光性樹脂凸版材の基本特許が公告¹⁾になっている。同社は、1967年に生産計画を中止した。一方、BASF社は、DRUPA'67で“Nyloprint”を発表し、1967年本格生産に入った。東レ社の“トレリーフ”は、1973年はじめに試験販売を開始し、1977年に岡崎工場に連続法プラントを設置し本格生産をはじめた。ナイロン系樹脂版は、このほか東京応化社“トプロン”と水現像できるナイロン版として東洋紡社“ブリンタイト”がある。

2.2. 固形版の製版 固形版は、図1(A)に示した構成のものが供給される。製版手順は、図1(B)のように、カバーフィルムを剝離したのち、ネガフィルムを密着してUV光を照射してイメージを焼付け(露光)、ついで溶剤で未露光部(非画線部)を洗出して現像する。そして乾燥—仕上げ工程を行えば、直ちに印刷に用いることができる。

固形版は、品質および版厚精度について十分な管理の

図1 固形版の構成と製版手順

もとに工場生産されているので安定した使用ができる。また、必要サイズへの切断が容易で小さいサイズのものもムダなく製版でき、一方、大きなサイズでも使用できるのが特長である。

2.3. 開発初期の考えとフィルム基板版材の展開

凸版印刷用の版材として従来から用いられていたのは活字、鉛板、腐食金属板(亜鉛、銅、マグネシウムなど)でいずれも金属で、硬いものである。これらの材料を樹脂で代替する考えが感光性樹脂版材の端緒であり、当初は硬質のものが望ましいと考えた。一方、凸版印刷の合理化のためには印刷スピードの向上が必要で、それには、印刷を輪転化しなければならない。新聞印刷は輪転化するため紙型鉛版方式を採用して、回転シリンダーにとりつけられる丸版を得ている。すなわち、容易に丸められる版材が望ましい。そこで、感光性樹脂組成物としては、ショアD硬度60~70の硬質のものを開発し、これを薄いスチール基板と組合せたもの—CS版—と、寸法安定性の良好なポリエステル延伸フィルムに貼り合せたもの—LF版—を製造した。固形版でのポリエステルフィルム基板の版材は、“トレリーフ”LF版が最初であった。

フィルム基板の感光性樹脂版材は、輪転印刷に最適である。このような版材が出現したことで、径の小さい版胴シリンダーを使用するビジネスフォームの輪転印刷やシール・ラベル印刷などの新しい分野が急速に伸びてきた。ビジネスフォームでは、ノーカーボン、すなわち感圧紙を用いたものが多く、印刷工程で塗布されたマイクロカプセルを破壊してしまうことのないよう軽い印圧でもインキの着肉がよい、柔らかい版材が好まれてきた。また小さな径のシリンダーにとりつけるため版材の装着性が重要な特性になってきた。「インキ着肉性」と「シリンダー装着性」の向上のためには、柔らかい版材が必要である。

固形版で感光性樹脂組成物を柔軟にするため、種々の検討を行って、われわれは、ショアD40の組成物を開発した。

2.4. グレードの多様化(表2) “トレリーフ”標準タイプの樹脂組成物はショアD硬度65で、基板材料、厚

表2 富士“トレリーフ”のグレード

タイプ	硬度 (ショアD)	主な用途
標準グレード	65	帳票, 出版, 商業印刷
Pタイプ	80以上	新聞紙型取り
Fタイプ	60	シール・ラベル印刷
Bタイプ	40	ビジネスフォーム印刷

さでいくつかの品種がある。感光波長域 300~400 nm, 画像再現性能は, 最小独立点径 200 μ まで, 最小独立線幅 40 μ まで, 網点は 150 線の 5~95 % である。耐刷力は 50 万通し以上で, ほとんどの印刷で問題のないレベルである。

前述のようにビジネスフォーム印刷用として柔軟化したショア D 40 の版材 (B タイプと呼称) のほか, 硬度をずっと高め, すそ広がり画像の形成と深いレリーフ深度を特長とする新聞紙型取り用のグレード (ショア D 80 以上, P タイプと呼称) もラインアップに加えている。

標準グレードの LF 版は, 低温, 低温時や長期置き版で硬くなり, インカールする傾向があるが, その傾向を軽減すると共に, 基板フィルムの透明性を向上させたものを F タイプとしてグレード化した。耐刷性・UV インキ耐性がすぐれているので, シール・ラベルの印刷に最適である。硬度はショア D 60 である。

“トレリーフ”の大きな特長の一つは, どのグレードの版材も版面をマット化加工していることである。このため, 露光時のネガフィルムの真空密着性が良好で, 作業がやりやすく, しかも焼ボケをおこさない。

3. “東レ水なし平版”

3.1. シリコンゴムを用いる水なし平版 通常の平版印刷は親水性の非画線部と親油性の画線部を有する版面に湿し水と油性インキを供給して画線部のみにインキを付着させる技術であるが(図2), 湿し水とインキの量的なバランスが極めて微妙であり, 湿し水に基づくやっかいな問題を内蔵している。湿し水を用いずに平版印刷する技術の開発は印刷界の永年の夢であり, 従来いくつかの試みがなされたが実用化されるには至らなかった。

1960 年代の末に, Gipe²⁾および Curtin³⁾によってそれぞれ独立に, シリコンゴムのインキ反発性を利用する水なし平版の特許が公表されると, 大いに業界の関心を集め, 実用化への期待が高まった。インキ反発性のシリコンゴム層で非画線部を被い, 湿し水を用いずに印刷する技術であるが(図2), この基本原理を基に実用的

図2 従来平版と水なし平版の比較

な水なし平版材を開発するための技術的なポイントは下記2点に集約される。

- A. シリコンゴム層の画像形成法
- B. シリコンゴム層のインキ反発性および機械的特性(耐摩耗性, 耐スクラッチ性)の向上

第2の点も実は第1の画像形成法と密接に関連しているので, 結局は画像形成能を持たないシリコンゴムにどのようにして画像を形成させるかが最も重要なポイントとなる。すでにいろいろな方法が特許出願されているが, 主なものを分類整理してみると図3のようになる。

		生版	印刷版
単層型	大日本印刷 他		
	ゼロックス 他		
多層型	スリットパパー 他		
	3 M 他		
	東レ		

図3 シリコンゴムを用いる水なし平版

感光性シリコンポリマを利用する単層型は構成が最も単純であるが, それだけにシリコンポリマが全ての機能を兼備している必要があり, 技術的に困難な問題をかかえている。たとえば露光前の末架橋シリコンポリマの形態保持性が重要であるが, 一般に形態保持性を向上させるとインキ反発性が低下するので, 両者のバランスが問題になる。シリコンゴム層を下層とし, その上に画線部を形成させる構造のものは, 両者間の接着力が最大の難関になる。付着しにくいシリコンゴム層の上に画線部が乗っており, しかも印刷時にインキの粘着力によってひきはがす力を受けるので, かなり強い接着力が要求される。

感光層の上にシリコンゴム層を設け, 感光層の助けをかりて画像形成を行う方法が現在までのところ最も実用的である。1970 年代の初めにいち早く市場テストが開始された 3 M 社の “Dry Plate” もこの構造になっている。露光によって可溶化する感光層が用いられており, 露光部の感光層を溶出すると同時に上層のシリコンゴムをこすり取る。露光部が画線部になるのでネガ型である。現像液がシリコンゴム層を通過して下の感光層を溶解し, 浮き上がったシリコンゴム層を機械的にこすり取るという現像方式に幾分無理があり, 十分な解像力が得られない。3 M 社は数年にわたる市場テストの後, 1977 年 2 月に開発を断念する旨発表した。シリコン層

のインキ反発性が必ずしも十分でなく、汎用性のある水なし平版用インキが開発できなかったこと、版材がコスト高になることが理由とされているが、このほかにも現像性および解像力が劣っている、版品質が一定しない、刷版が光によって劣化するなどの問題点があったと言われている。

3.2. 光接着機構による画像形成 東レ社は1971年頃から独自の探索研究を行って、光接着機構に基づく新しい画像形成法を見出し⁴⁾、「東レ水なし平版」(Toray Waterless Plate)の開発に成功した。「トレリフ」の開発などのために蓄積された感光性樹脂に関する技術と関係会社であるトーレ・シリコン社のシリコンゴムに関する技術をうまく組み合わせて利用したものである。

生版の構成は図4に示すとおり感光層の上にシリコンゴム層を設けたものであるが、画線部のシリコンゴム層のみを除去して感光層がインキ受容層となること、

および未露光部が画線部になるのでポジ型であることなどの点で3M社「Dry Plate」と異なる。カバーフィルムを付けたままでポジフィルムを真空密着させ、通常のPS版の場合と同様に露光すると露光部の感光層が光硬化すると同時に上層のシリコンゴムを接着固定する。カバーフィルムを剝離して、版面を現像液で湿らせるとシリコンゴム層がぼろろ潤し、未露光部のシリコンゴム層のみが剝離してくるので、これをこすり取って刷版が得られる。

感光層は光重合性モノマ、担体ポリマおよび光重合開始剤などからなっているが、光重合性モノマがシリコンゴム架橋剤の活性基と反応しうような水酸基を有する場合に最も良好な結果が得られる。両層界面の分析、モデル化合物を用いての検討などから、光接着は主として下記のような機構で進行するものと推定される。

感光層上にシリコンゴム層を形成させる工程での反

図4 東レ水なし平版の構造と製版プロセス

応

シリコーンゴムの架橋

両層界面での反応

(X: Cl, OCOCH₃, ON=C(CH₃)C₂H₅, OCH₃)

露光工程での反応 (両層界面で)

光重合性モノマが水酸基を持たない場合、さらにはその他の感光性成分の場合にも条件によってはある程度の光接着性を示すことから、上記のような化学結合による接着機構だけではなく、両層界面におけるシリコーンゴム分子鎖と感光性成分 (あるいはシリコーンゴム相と感光性成分相) との物理的なからみ合いも関与しているものと思われる。すなわち、感光性成分の分子量増大あるいは架橋によって、物理的なからみ合いが強化されて接着力が増大するものと推定される。

このような光接着法においては、両層界面における光重合のみが接着力の増大に寄与し、感光層内部の重合は直接関与しない。一方、シリコーンゴム層側から光照射すると、光量が最も多い界面付近で光重合速度が最大となるから、感光層全体の重合率が十分に大きくならない初期の段階で接着力がほぼ飽和に達する (図5)。感光層全体を光不溶化しなければならない場合に比べて、感度向上および基板面からのハレーション防止という点で有利である。

露光部と未露光部の接着力の差をとり出して画像形成に結びつける現象法としては種々の方法が考えられるが、“東レ水なし平版”ではシリコーンゴム層の溶剤ぼう潤によって界面に生ずるせん断応力を利用する方法を採用している。すなわち、シリコーンゴムをぼう潤させるような現象液で版面を湿らせると、シリコーンゴム層のぼう潤によって生ずる応力が接着力よりも大きい部分では、シリコーンゴム層が感光層から剝離してしわが寄ったようになり、版面を軽くこすることによって容易に除去さ

図5 光重合率と光接着力

れる。実際の現象はもう少し複雑であるが、モデル的に示せば、露光によって接着力が増大し、下記条件を満足する場合に良好な画像形成が可能となる。

露光部の接着力 > シリコーンゴム層のぼう潤によって生ずる応力 > 未露光部の接着力

3.3. カバーフィルムの役割 ラジカル重合反応は酸素によって阻害されるが、通常その影響は空気と接する表層部において最も大きく、感光層全体を光不溶化するような場合には、比較的影響を小さくすることができる。光接着法を利用した“東レ水なし平版”においては、界面付近での光重合のみが接着力の増大に寄与しており、しかもシリコーンゴム層は薄い上に酸素透過性が大きいので、空気中の酸素の影響がきわめて大きくなる欠点があった。この問題を解決するために、シリコーンゴム層上に薄い光透過性のカバーフィルムを設ける方法を考案した⁵⁾。このカバーフィルムは未露光版の弱い版面を保護し、また、版面の滑りを良くして露光時にポジフィルムとの密着性を向上させる役割も果している。

3.4. “東レ水なし平版”の特徴と実用性能 “東レ水なし平版”の特徴をまとめてみると以下になる。

A. 光接着法によりシリコーンゴム層のみを除去するため

- A-1 感度が良好
- A-2 現像性、解像力 (網点再現性) が良好
- A-3 画線部が染色でき、検版しやすい
- A-4 網点セルが深過ぎず、インキ着肉が良好
- A-5 画線部に消去液 (シリコーンゴム液) が接着しやすい

B. 露光部が非画線部となるため、刷版は光に安定

C. 特殊シリコーンゴムを用い、かつ強固に光接着しているため、インキ反発性および版面強度が良好。本版材の主な実用性能を表3に示した。通常のオフセット印刷機で水棒を取りはずしただけで印刷可能である。

表3 “東レ水なし平版”の性能

適正露光時間	
超高圧水銀灯(3kW, 1m)	60~120秒
メタルハライドランプ(3kW, 1m)	100~180秒
網点再現域	
最小網点直径	20 μ (200線/インチで2~98%)
調子再現性	
ポジフィルム→刷版	1:1
耐刷性	5~10万枚

表4 “東レ水なし平版”の印刷メリット

分野	メリット
商業・出版印刷 (とくに 高級美術印刷)	1. 階調再現性が良い(高濃度にしても調子がくずれない→ボリューム感向上)
	2. 紙の伸縮が少ない→見当精度良
紙器印刷 金属印刷 フィルム印刷	3. 刷色・調子が安定
	4. 損紙率が少ない
	5. 非吸水性のものにも印刷し易い
特殊インキ 金銀インキ 螢光インキ 転写捺染用インキ	6. インキ成分と水との反応(溶出など)がない

1976年秋から国内外の特定ユーザーでの実用テストを展開し、1979年11月に試験販売を開始した。水なし平版印刷のメリットについてはすでにいろいろ述べられているが、特長を生かせる分野と対応させて表4にまとめた。

4. おわりに

凸版印刷での版材の樹脂化は、熱可塑性樹脂を用いた活字成型や複版作成が先行したが、感光性樹脂版材は写真製版の分野への進出を可能にした。しかしこれは版材質の転換であり、凸版印刷の方式においては変わらない。現状は平版化傾向の拡大化にあるが、凸版印刷のメリットには捨て難いものが多々あり、樹脂版材の品質・コストなど今後の改善で活用分野を確保できるものと考えられる。

新しい印刷システムを目ざす“東レ水なし平版”は、オフセット方式はもちろんのこと、他の方式でも用いられる可能性があり、印刷品質についても従来のものにならない味合が得られる。新しいシステムを確立するには、版材のみでなく、インキ、ブランケットなどの関連機材の開発および印刷技術ノウハウが重要であり、業界各分野のご協力をお願いしたい。またポジ型の開発を先行させたが、ネガ型の研究も進めている。

(昭和55年2月25日受理)

文 献

- 1) 日特公昭 32-1211; 32-7111 (1957)
- 2) 日特公昭 44-23042 (1969)
- 3) 日特公昭 46-16044 (1971)
- 4) 日特公昭 54-26923 (1979)
- 5) 日特開昭 50-59101 (1975)

お 知 ら せ

1979年1月より報文、ノートのSynopsis化を実施致しております。これに伴う料金は下記の通りです。

掲載された抄報の原報(マイクロフィッシュ)およびそのコピーを希望される方は規定の代金を添えて(現金書留、または郵券)お申し込み下さい。

記

- ◎ 投稿料 10,000 円
(抄報の別刷50部、原報のマイクロフィッシュとそのコピー(B5判)各1部を含む)

- ◎ 原報のマイクロフィッシュ 1部 500 円
◎ 原報のコピー(B5判) 1ページ* 50 円

[前金、郵送料込み]

(*原報のページ数は抄報に記載されています。
国外宛航空便は別途取り扱います。)

なお、「投稿規定」、「原稿執筆の手引」は1月号に、抄報の“ひな型”は昨年(第37巻)に数報掲載されておりますので、ご投稿の際はこれらをご参照下さい。